

lines 1 to 9, in column 1, on page (2)

[Claim]

[Claim 1] A composite material having a photocatalyst active, wherein the material is pressure-bonded an oxide semiconductor fine powder on a perfluorosulfonic acid-type ion exchange membrane.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Industrial Applicability]

The present invention relates to a photocatalyst to be used as a photocatalytic reaction, for example, hydrogen production by decomposition of water, decomposition of chlorides slightly existing in water, and conversion reaction of CO<sub>2</sub> to an alcohol.

RECEIVED  
JAN 18 2002  
TC 1700

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-163886

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

B01J 35/00  
B01J 31/38

(21)Application number : 05-315164

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 15.12.1993

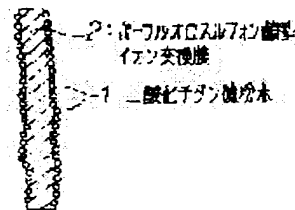
(72)Inventor : OZORA HIROYUKI  
KOBAYASHI KAZUTO

## (54) COMPOSITE MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the utilization ratio of ultraviolet rays to be emitted and catalytic activity, to suppress the change of a catalyst particle size and to omit the filtering process of a photocatalyst after reaction by using a composite material obtained by bonding a fine oxide semiconductor powder to a perfluorosulfonic acid type ion exchange membrane under pressure.

CONSTITUTION: A fine oxide semiconductor powder 1 (e.g. fine titanium dioxide powder) is bonded to a perfluorosulfonic acid type ion exchange membrane 2 under pressure to constitute a composite material. By the use of this composite material, a catalyst particle size is not changed during reaction and optical fixing reaction can be repeated with good reproducibility. Since the catalyst is not dispersed in a soln., a soln. filtering process after the completion of reaction can be omitted. Since this composite material is rich in flexibility and strong against impact force, it can be also adapted to a cylindrical reactor in addition to a flat plate-shaped reactor. Further, since a reaction field is locally held to low pH from the aspect of the properties of the ion exchange membrane, the pH adjustment of the soln. is unnecessary and reaction is stably advanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-163886

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

B 0 1 J 35/00

31/38

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-315164

(22) 出願日 平成5年(1993)12月15日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 大空 弘幸

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 小林 一登

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

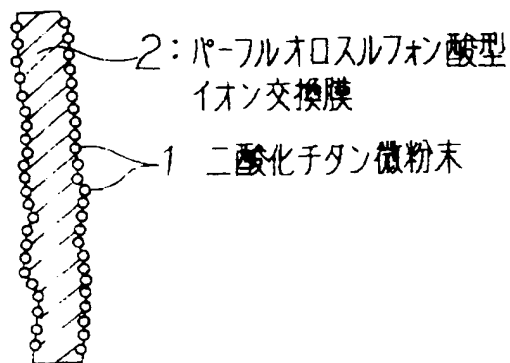
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光触媒活性を有する複合材料

(57) 【要約】

【目的】 光触媒活性を有する複合材料に関する。

【構成】 パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜に酸化半導体微粉末を圧着してなる光触媒活性を有する複合材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜に酸化物半導体微粉末を圧着させてなることを特徴とする光触媒活性を有する複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光触媒反応、例えば水分解による水素製造、水中の微量塩化物の分解、 $\text{CO}_2$  のアルコールへの転換反応などに用いる光触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) などの酸化物半導体粉末を水溶液中に分散させ、同時に光を照射することにより各種光触媒反応が実施されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来法では、 $\text{TiO}_2$  粉末などの光触媒を分散させた水溶液に同時に紫外光を照射し、光触媒反応を進行させていた。ところが、従来法には以下の欠点がある。

(1) 光触媒として粉末の酸化チタンなどを用いているために、反応後の触媒の回収及び再生に多くの時間が必要であった。

(2) 反応中に触媒分散溶液を激しく攪拌するために、触媒粒子が次第に小さくなる。

(3) 反応溶液の pH を適正な範囲に常に調整しなければならない。本発明は上記技術水準に鑑み、従来法におけるような不具合のない光触媒活性を有する複合材料を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はパーフルオロスルホン酸型イオン交換膜に酸化物半導体微粉末を圧着させてなることを特徴とする光触媒活性を有する複合材料である。

【0005】 本発明はパーフルオロスルホン酸型イオン交換膜に半導体微粒子を熱圧着した光触媒複合材料を用いることで、反応中の攪拌による触媒粒径の変化を抑制し、さらに反応後の光触媒の回収及び再生を速やかに行うことが可能で、さらに反応場がイオン交換膜のスルホン酸基によって低 pH に保たれるために、二酸化炭素のアルコールへの固定化反応のように低 pH で反応が促進されるような反応において従来より高効率で光触媒反応を行うことが可能である。

## 【0006】

【作用】 本発明は従来の光触媒粉末を分散した触媒形態の欠点を解消するため、酸化物半導体の光触媒の機能を保持したままで、その粉末をパーフルオロスルホン酸

型イオン交換膜の表面に熱圧着した光触媒複合材料を用いているために、照射する紫外光の利用効率及び触媒活性を従来よりも向上させ、同時に触媒粒径の変化を抑制し、かつ触媒を溶液中に分散させないことから反応後の光触媒の濾過過程が省略できる。

## 【0007】

【実施例】 本発明で使用した光触媒複合材料は以下の方法で製造した。多孔質石英ガラス基材表面の水酸基と反応ガスである四塩化チタンを CVD 法 (化学蒸着法) によって反応させチタンを含む薄膜を形成させる。その後加水分解を施し焼成過程を経て二酸化チタン薄膜型触媒を得た。この触媒を更に粉碎して得られた平均粒径  $10\mu\text{m}$  の光触媒の粉末をパーフルオロスルホン酸型イオン交換膜 (デュポン社製 Nafion 117、旭ガラス社製 Fremion) の上に展開し、これを融点よりも  $100\sim 150^\circ\text{C}$  で低い温度に設定したプレス機で熱圧着させて、図 1 に示すような光触媒複合材料とし、 $\text{CO}_2$  光固定化反応に適応した。図 1 において、1 は二酸化チタン微粉末、2 はパーフルオロスルホン酸型イオン交換膜を示す。

【0008】 図 2 に実験装置の構成を示す。3 は  $\text{CO}_2$  供給ノズル、4 は反応器 ( $W100\text{mm}\times D30\text{mm}\times H200\text{mm}$ )、5 は反応溶液 (純水)、6 は作成した光触媒複合材料、7 は反応系に紫外線を照射する  $100\text{W}$  の高圧水銀ランプ、8 は余剰  $\text{CO}_2$  (生成物を含む) の排出口である。

【0009】 実験は、作成した  $\text{TiO}_2$  薄膜型触媒をイオン交換膜上に熱圧着した光触媒複合材料を用いて常圧下で以下の方法で行った。

(1) 反応器 4 に図 2 のごとく光触媒複合材料 6 をセットし  $400\text{ml}$  の純水を注入する。

(2) 窒素ガスをノズルを通してバブリングし溶存酸素を排出する。

(3) バブリングガスを  $\text{N}_2$  から  $\text{CO}_2$  に切り替え毎分  $100\text{ml}$  の割合で導入する。

(4) 高圧水銀ランプ 6 を発光させ、反応容器中に紫外光を照射し、 $\text{CO}_2$  光固定化反応を行う。

(5) 反応による生成物は、反応中及び反応後に反応溶液 5 及び  $\text{CO}_2$  排出口 8 から放出されるガスを分析し、同定・定量した。

【0010】 上記実験の結果と従来法 ( $\text{TiO}_2$  分散型) の結果を対比して下記表 1 に示す。

## 【0011】

【表 1】

表 1

	光 触 媒	反応液	アルコール生成速度 ( $\mu\text{mol/h}$ )
従来触媒	$\text{TiO}_2$ 分散型	$\text{pH}=2$	メタノール: 0.5
			エタノール: 2.2
本発明触媒	$\text{TiO}_2$ 薄膜圧着型	$\text{pH}=2$	メタノール: 3.2
			エタノール: 15.2

【0012】この実験で得られた含酸素炭化水素化合物の生成量及び固定化率は $\text{TiO}_2$  薄膜型光触媒粉末を単独で用いた場合と比較して、約7倍の結果が得られた。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、下記の効果が奏される。

- (1) 反応中に触媒粒径の変化がなく光固定化反応を再現性よく繰り返すことが可能である。
- (2) 反応終了後の溶液のろ過工程を省略できる。
- (3) 本発明複合材料は柔軟性に富みかつ衝撃力にも強

いため、平板型反応器に加え円筒型の反応器にも適応できる。

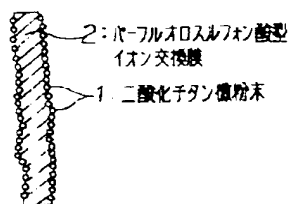
(4) イオン交換膜の性質上反応場が局部的に低 $\text{pH}$ に保たれるため、溶液 $\text{pH}$ の調整が不要であり、かつ反応が安定して進行する。

【図面の簡単な説明】

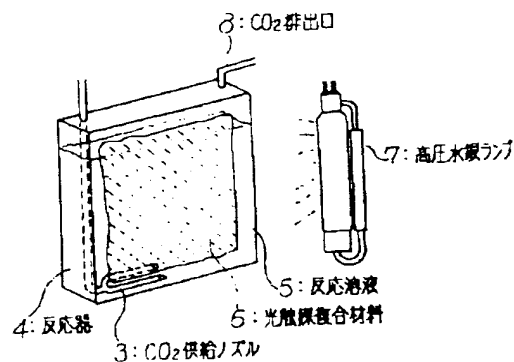
【図1】本発明の一実施例の光触媒複合材料の断面図。

【図2】本発明の光触媒複合材料を用いた $\text{CO}_2$  光固定化装置の説明図。

【図1】



【図2】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-163886

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 35/00

31/38

M

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平5-315164

(22) 出願日

平成5年(1993)12月15日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 大空 弘幸

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 小林 一登

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

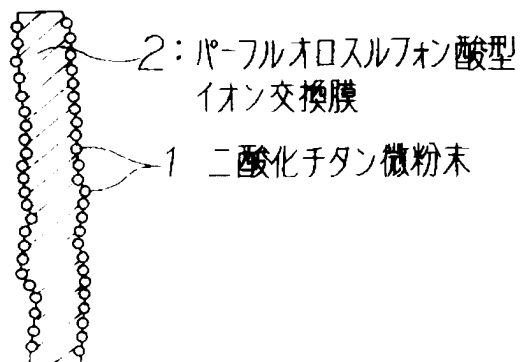
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光触媒活性を有する複合材料

(57) 【要約】

【目的】 光触媒活性を有する複合材料に関する。

【構成】 パーフルオロスルホン酸型イオン交換膜に酸化半導体微粉末を圧着してなる光触媒活性を有する複合材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハーフセルオキソスルホン酸型イオン交換膜に酸化物半導体微粉末を圧着させてなることを特徴とする光触媒活性を有する複合材料

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光触媒反応、例えば水分解による水素製造、水中の微量塩化物の分解、 $\text{CO}_2$ のアルカリカラムの転換反応などに用いる光触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )などの酸化物半導体粉末を水溶液中に分散させ、同時に光を照射することにより各種光触媒反応が実施されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来法では、 $\text{TiO}_2$ 粉末などの光触媒を分散させた水溶液に同時に紫外光を照射し、光触媒反応を進行させていた。ところが、従来法には以下の欠点がある。

(1) 光触媒として粉末の酸化チタンなどを用いているために、反応後の触媒の回収及び再生に多くの時間が必要であった。

(2) 反応中に触媒分散溶液を激しく攪拌するために、触媒粒子が次第に小さくなる。

(3) 反応溶液のpHを適正な範囲に常に調整しなければならぬ。本発明は上記技術水準に鑑み、従来法におけるような不具合のない光触媒活性を有する複合材料を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はハーフセルオキソスルホン酸型イオン交換膜に酸化物半導体微粉末を圧着させてなることを特徴とする光触媒活性を有する複合材料である。

【0005】 本発明はハーフセルオキソスルホン酸型イオン交換膜に半導体微粒子を熱圧着した光触媒複合材料を用いることで、反応中の攪拌による触媒粒径の変化を抑制し、さらに反応後の光触媒の回収及び再生を速やかに行うことが可能で、さらに反応場がイオン交換膜のアルカリ酸基によって低pHに保たれるために、二酸化炭素のアルカリカラムの固定化反応のように低pHで反応が促進されるような反応において従来より高効率で光触媒反応を行うことが可能である。

## 【0006】

【作用】 本発明は従来の光触媒粉末を分散した触媒形態の欠点を解消するため、酸化物半導体の光触媒の機能を保持したままで、その粉末をハーフセルオキソスルホン酸\*

\*型イオン交換膜の表面に熱圧着した光触媒複合材料を用いているために、照射する紫外光の利用率及び触媒活性を従来よりも向上させ、同時に触媒粒径の変化を抑制し、かつ触媒を溶液中に分散させないことから反応後の光触媒の経過過程が省略できる。

## 【0007】

【実施例】 本発明で使用する光触媒複合材料は以下の方法で製造した。多孔質石英ガラス基材表面のカルキ酸基と反応ガスである四塩化チタンをCVD法(化学蒸着法)によって反応させチタンを含む薄膜を形成させる。その後加水分解を施し焼成過程を経て、酸化チタン薄膜型触媒を得た。この触媒を更に粉砕して得られた平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の光触媒の粉末をハーフセルオキソスルホン酸型イオン交換膜(デュポン社製 Nafion<sup>®</sup> 117、旭化成社製 Fremion<sup>®</sup>)の上に展開し、これを融点よりも $100\sim 150^\circ\text{C}$ 低い温度に設定したプレス機で熱圧着させて、図1に示すような光触媒複合材料とし、 $\text{CO}_2$ 光固定化反応に適応した。図1において、1は酸化チタン微粉末、2はハーフセルオキソスルホン酸型イオン交換膜を示す。

【0008】 図2に実験装置の構成を示す。3は $\text{CO}_2$ 供給ノズル、4は反応器( $W100\text{mm}\times D30\text{mm}\times H200\text{mm}$ )、5は反応溶液(純水)、6は作成した光触媒複合材料、7は反応系に紫外線を照射する $100\text{W}$ の高圧水銀ランプ、8は余剰 $\text{CO}_2$ (生成物を含む)の排出口である。

【0009】 実験は、作成した $\text{TiO}_2$ 薄膜型触媒をイオン交換膜上に熱圧着した光触媒複合材料を用いて常温常圧下で以下の方法で行った。

(1) 反応器4に図2のごとき光触媒複合材料6をセクトし $400\text{ml}$ の純水を注入する。

(2) 窒素ガスをノズルを通してバブリングし溶存酸素を排出する。

(3) バブリングガスを $\text{N}_2$ から $\text{CO}_2$ に切り替え毎分 $100\text{ml}$ の割合で導入する。

(4) 高圧水銀ランプ6を発光させ、反応容器中に紫外光を照射し、 $\text{CO}_2$ 光固定化反応を行う。

(5) 反応による生成物は、反応中及び反応後に反応溶液5及び $\text{CO}_2$ 排出口8から放出されるガスを分析し、同定・定量した。

【0010】 上記実験の結果と従来法( $\text{TiO}_2$ 分散型)の結果を対比して下記表1に示す。

## 【0011】

## 【表1】

表 1

	光 触 媒	反応液	アルコール生成速度 ( $\mu\text{mol/h}$ )
従来触媒	$\text{TiO}_2$ 分散型	$\text{pH}=2$	メタノール: 0.5
			エタノール: 2.2
本発明触媒	$\text{TiO}_2$ 薄膜圧着型	$\text{pH}=2$	メタノール: 3.2
			エタノール: 15.2

【0012】この実験で得られた含酸素炭化水素化合物の生成量及び固定化率は $\text{TiO}_2$ 薄膜型光触媒粉末を単独で用いた場合と比較して、約7倍の結果が得られた。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、下記の効果が奏される。

- (1) 反応中に触媒粒径の変化がなく光固定化反応を再現性よく繰り返すことが可能である。
- (2) 反応終了後の溶液のろ過工程を省略できる。
- (3) 本発明複合材料は柔軟性に富みかつ衝撃力にも強\*

\*いため、平板型反応器に加え円筒型の反応器にも適応できる。

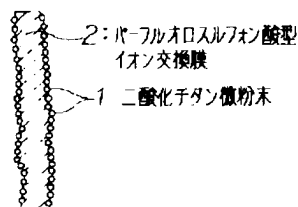
(4) イオン交換膜の性質上反応場が局部的に低 $\text{pH}$ に保たれるため、溶液 $\text{pH}$ の調整が不要であり、かつ反応が安定して進行する。

【図面の簡単な説明】

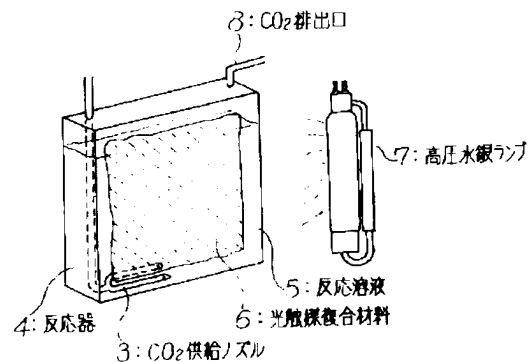
【図1】本発明の一実施例の光触媒複合材料の断面図。

【図2】本発明の光触媒複合材料を用いた $\text{CO}_2$ 光固定化装置の説明図。

【図1】



【図2】







## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09225319 A**(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 97**

(51) Int. Cl.

**B01J 35/02**  
**A01N 25/08**  
**A01N 59/16**  
**A01N 59/20**  
**A61L 9/00**  
**A61L 9/01**  
**B01D 53/94**  
**B01J 21/06**  
**B01J 21/06**  
**B01J 23/06**  
**B01J 23/38**  
**B01J 23/50**  
**B01J 23/72**  
**B01J 31/06**

(21) Application number: **08061815**(22) Date of filing: **23 . 02 . 96**(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**

(72) Inventor: **TOUGETA HIROSHI**  
**TOWATA ATSUYA**  
**SANTO MUTSUO**  
**KATO KAZUMI**

**(54) PHOTOCATALYST PARTICLE AND PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain photocatalyst particles which can effectively and economically perform the decomposition-removal of offensive odors, harmful substances in the air, and stains or wastewater treatment, water purification, anti-bacteria, anti-mildew, etc., and environmental purification by making ceramic which is inactive as a photocatalyst be supported on the surface of titania particles in an island shape.

**SOLUTION:** Photocatalyst particles are prepared by a

method in which water is adsorbed on the surface of titania particles, metal alkoxide is hydrolyzed on the surface of the particles by using the water, and ceramic which is the reaction product and inactive as a photocatalyst is adhered to the surface of the particles in an island shape. The photocatalyst particles is added into organic fibers plastics, etc., by kneading etc., and used. A kind of metal selected from among rhodium, ruthenium, palladium, etc., is supported on the surface of the titania particles. A kind of silica, zirconia, magnesia, calcia, etc., is used as the inactive ceramic.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO